Autoxydation und Oxydation

von

Trichloräthylen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

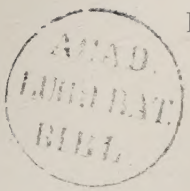
Hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Friedrich Wilhelm Patzschke.



Halle a. S.

Buchdruckerei des Waisenhauses

1908.

Referent: Herr Geheimrat Professor Dr. Volhard.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1906 und 1907 in dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Halle a. S. unter Beratung und Leitung des Vorstehers dieses Institutes, Herrn Privatdozenten Dr. E. Erdmann, ausgeführt.

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Privatdozent Dr. Erdmann für seine bereitwillige Unterstützung herzlichst zu danken.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0075

Einleitung.

Das Trichloräthylen $CHCl = CCl_2$ ist neuerdings eine leicht zugängliche Substanz geworden. Die chemische Industrie, welche durch Elektrolyse von Chlorkalium — wenigstens zeitweise — mehr Chlor erzeugt, als der Aufnahmefähigkeit des Marktes für Chlorkalk entspricht, ist in ihrem Bestreben, neue Verwendungsarten für das überschüssige Chlor aufzufinden, auch auf die Herstellung der Chlorierungsprodukte des Acetylens, das Hexachloräthan und s-Tetrachloräthan (Tetrachloracetylen), verfallen. Diese zuerst von der Gewerkschaft des Salzbergwerks Neu-Staßfurt[1]) auf der in Zscherndorf bei Bitterfeld gelegenen Fabrik in größerem Maßstabe gewonnenen Produkte sind auf Wunsch von Professor Precht, des Direktors der genannten Gewerkschaft, im hiesigen Universitätslaboratorium für angewandte Chemie mit Rücksicht auf ihre technische Verwendbarkeit untersucht worden. Hieraus ergab sich die Anregung zu der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit.

Herr Dr. Erdmann kam nämlich auf den Gedanken, daß das Trichloräthylen, welches aus dem symmetrischen Tetrachloräthan $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ auf einfache Weise durch Abspaltung eines Moleküls HCl erhalten werden kann und sich durch einen chloroformartigen Geruch auszeichnet, als Narkotikum an Stelle des Chloroforms brauchbar sein möchte. Der höhere Siedepunkt (87°) und ein um 10 Prozent geringerer Chlorgehalt, welcher das Trichloräthylen von jenem in der Medizin viel gebrauchten Betäubungsmittel unterscheidet, konnten von Einfluß sein auf die giftigen Nebenwirkungen und solche möglicherweise herabmindern.

Diesem Gedankengange folgend hat Erdmann, wie er mich mitzuteilen ermächtigt, im hiesigen Pharmakologischen Universitätsinstitut

1) D. R. P. 174068 vom 28. VII. 1904, Chem. Centr. 1906, II, 1297; cf. Michel, Zeitschr. für angew. Chem. **19**, 1095 (1906). Auch die chemische Fabrik Griesheim-Elektron hat jüngst ein Patent auf Darstellung von Tetrachloräthan aus Acetylen und Chlor angemeldet (P. A. C. 14788 Kl. 12° vom 16. VII. 06, ausgelegt den 28. XI. 07).

und in der Medizinischen Klinik eine Anzahl von Tierversuchen angestellt, welche eine dem Chloroform durchaus vergleichbare, narkotische Wirkung des Trichloräthylens ergaben. Bei Hunden, welche die Dämpfe dieser Substanz einatmen, tritt nach 1 bis $1^1/_2$ Minuten tiefe Narkose ein. Nachdem Professor v. Mering wiederholt Operationen an Tieren in solcher Narkose ausgeführt hatte, ist in der hiesigen Chirurgischen Klinik das Trichloräthylen in zwei Fällen auch am Menschen bei schweren Operationen mit Erfolg verwandt worden.

Indessen wurden diese Vorversuche praktisch nicht weiter verfolgt, einmal weil das Excitationsstadium, welches der Narkose vorausgeht, beim Trichloräthylen etwas länger zu währen scheint als beim Chloroform[1]), hauptsächlich aber, weil das Trichloräthylen sich in Berührung mit Luft nicht unverändert hält. In Flaschen aufbewahrt, die nur etwas Luft enthalten, nimmt es nach wenigen Tagen einen scharfen, stechenden Geruch an.

Da diese chemische Veränderung einer verhältnismäßig einfach konstituierten organischen Substanz durch Autoxydation wissenschaftliches Interesse beanspruchen kann, so hat mir Herr Dr. Erdmann die Aufgabe gestellt, diesen chemischen Prozeß in seinen Bedingungen und seinem Verlauf zu studieren, die Produkte, welche durch Autoxydation aus dem Trichloräthylen entstehen, festzustellen und auch andere Oxydationsmittel als den Luftsauerstoff, insonderheit Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Die Ergebnisse meiner Untersuchung sind in Nachfolgendem dargelegt.

---

1) Dies ist nach Ch. Morel auch beim Tetrachlorkohlenstoff der Fall; Compt. rend. **84**, 1460 (1877).

I. Darstellung und Eigenschaften von Trichloräthylen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Trichloräthylens diente das von Professor Dr. Precht übersandte Tetrachloräthan. Zum Teil wurde dieses Ausgangsprodukt auch von dem Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., in Nürnberg bezogen.[1])

Dieses Ausgangsmaterial wurde fraktioniert und dabei die Fraktion, welche zwischen 146° und 146,5° siedete, weiter benutzt. Das Verfahren der Herstellung von Trichloräthylen aus Tetrachloräthan durch Abspaltung von Salzsäure mittels alkoholischer Kalilauge rührt von Berthelot und Jungfleisch[2]) her. Da diese Autoren über die Mengenverhältnisse und Ausbeute keine näheren Angaben machen, so sei im folgenden meine Arbeitsweise angegeben.

500 g Tetrachloräthan wurden mit einer alkoholischen Kalilauge, hergestellt aus 240 g Ätzkali, 120 g Wasser und 600 ccm Alkohol, allmählich unter guter Wasserkühlung versetzt. Es tritt sofort Abscheidung von Chlorkalium ein. Die Wärmeentwicklung ist dabei so stark, daß ohne sorgfältige Kühlung der Alkohol ins Sieden kommt. Nach einstündigem Stehen reagierte die Flüssigkeit alkalisch, und auf weiteren Zusatz von alkoholischem Kali zu einer entnommenen Probe trat keine weitere Abscheidung von Chorkalium mehr ein.

Die Reaktion entspricht der Gleichung:

$$C_2H_2Cl_4 + KOH = CHCl : CCl_2 + KCl + H_2O.$$

Es wurde nun durch Zugabe der dreifachen Menge Wasser das Chlorkalium in Lösung gebracht und im Scheidetrichter das ausgeschiedene schwere Öl von der Salzlösung getrennt.

Das rohe Trichloräthylen wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter Benutzung eines mit Platin-

---

1) Von der genannten Gesellschaft wird das Tetrachloräthan jetzt bereits zu einem sehr billigen Preise — 1,80 Mk., bei größeren Bezügen 1,20 Mk. pro kg — abgegeben.

2) Lieb. Ann. Suppl. **7**, 255.

drahtnetzen versehenen Glinskischen Kolonnenaufsatzes destilliert. Das bei 87° (innerhalb 0,2°) übergehende Trichloräthylen erwies sich als rein.

Analyse.

1. 0,3154 g Substanz gaben 0,2108 g CO_2 und 0,0303 g H_2O.
2. 0,1766 g Substanz gaben 0,5795 g AgCl.

Gefunden	Berechnet für C_2HCl_3 (M = 130,4)
%	%
C = 18,23	C = 18,27
H = 1,07	H = 0,76
Cl = 81,13	Cl = 80,97
Sa. = 100,43	Sa. = 100,00

Die Ausbeute betrug aus je 500 g Tetrachloräthan 300 g Trichloräthylen, das sind 76—77 Prozent der Theorie. Infolge der Leichtflüchtigkeit des Trichloräthylens sind Verluste bei der Herstellung und Reinigung kaum zu vermeiden.

Trichloräthylen bildet im reinen, frisch destillierten Zustande eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von süßlich ätherischem, betäubendem und an Chloroform erinnerndem Geruch. Es ist nicht brennbar. Auch wenn die Substanz in einem Schälchen zum Sieden erhitzt wird, erlischt ein brennendes Streichholz, welches in die Dämpfe gehalten wird. In dieser Hinsicht verhält sich Trichloräthylen ebenso wie Tetrachlorkohlenstoff.

Bezüglich der Löslichkeit wurde festgestellt, daß Trichloräthylen mit Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol und Toluol in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser dagegen unlöslich ist. Wenigstens konnte bei halbstündigem, kräftigem Schütteln des Öles mit der vierfachen Menge Wasser in einer graduierten Röhre, welche in Zehntelkubikzentimeter geteilt war, keine Abnahme des Volumens der unteren Ölschicht abgelesen werden.

Für die wichtigsten physikalischen Konstanten des Trichloräthylens habe ich folgende Werte gefunden.

Siedepunkt: Der Siedepunkt liegt unter 741,6 mm Druck bei 85,8° — 86,0°.

Schmelzpunkt: Der Erstarrungspunkt liegt sehr niedrig. Trichloräthylen wird noch nicht fest in einer Kältemischung von Kohlendioxyd und Alkohol (t = —79°). Mit flüssiger Luft abgekühlt, er-

starrt es zu einer weißen Kristallmasse, deren Schmelzpunkt mit dem Pentanthermometer zu —83° bestimmt wurde.[1])

Spezifisches Gewicht: Die spezifische Gewichtsbestimmung wurde mit dem Pyknometer ausgeführt.

1.	Pyknometer	6,0299 g
	„ + C_2HCl_3 bei 20° . .	15,9158 g
	„ + H_2O bei 20° . .	12,7639 g
	Hieraus ergibt sich $d_4^{20°}$ = ...	**1,4649** g
2.	Pyknometer	11,1125 g
	„ + C_2HCl_3 bei 15° . .	47,9710 g
	„ + H_2O bei 15° . .	36,1630 g
	Hieraus ergibt sich $d_4^{15°}$ = ...	**1,4695** g

II. Autoxydation des Trichloräthylens.

Es wurde bereits in der Einleitung erwähnt, daß das Trichloräthylen in der Berührung mit Luft schon nach wenigen Tagen einen unangenehmen, stechenden Geruch annimmt. Diese Veränderung erfolgt auch im Dunkeln. Der stechende Geruch erinnert gleichzeitig an Salzsäure und Phosgen. Wird die so veränderte Substanz mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und von neuem destilliert, so wird Trichloräthylen von richtigem Siedepunkte und unveränderten Eigenschaften wiedergewonnen. Die entstandenen geringen Verunreinigungen werden also durch das Waschen entfernt.

Daß jene Veränderung nicht auf einer Selbstzersetzung der Substanz allein, sondern vielmehr auf einer Mitwirkung der Luft beruht, ließ sich leicht feststellen. Ein Fläschchen von 40 ccm Inhalt wurde vollständig mit frisch destilliertem Trichloräthylen gefüllt, dann durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen und vier Monate lang aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurde das Fläschchen geöffnet und der Inhalt auf seinen Geruch geprüft; er war ganz unverändert.

Hiermit ist bereits dargetan, was durch die fernere Untersuchung im einzelnen bestätigt wurde, daß die Anwesenheit von Luft, beziehungsweise Sauerstoff, für die Veränderung des Trichloräthylens erforderlich ist; daß es sich hierbei also um einen Oxydationsprozeß handelt.

1) Für den aus der schmelzenden Substanz herausragenden Faden des Pentanthermometers ist hierbei eine Korrektur angebracht.

Freiwillige Oxydation von Substanzen ist vielfach beobachtet und seit Schönbeins Zeiten eingehend studiert worden. In neuerer Zeit haben Bodländer[1]), sowie Engler und Weißberg[2]) alles vorhandene Beobachtungsmaterial zusammengefaßt und bearbeitet. Man weiß, daß bei diesen Oxydationsprozessen die Reaktionsgeschwindigkeit außer von der Natur der Substanz selbst, auch von einer Reihe äußerer Bedingungen abhängig ist. Solche Faktoren, welche einen beschleunigenden oder auch verzögernden Einfluß auf die Reaktion ausüben können, sind namentlich die Temperatur, der Druck und die Gegenwart fremder Stoffe von positiver oder negativer „katalytischer" Wirkung, speziell die Gegenwart von Wasser. Beachtenswert ist ferner der Einfluß des Mischungsverhältnisses der reagierenden Stoffe und ein nicht selten vorhandener Einfluß des Lichtes.

Um zunächst über den Einfluß der Temperatur auf die Autoxydation des Trichloräthylens einen Anhalt zu gewinnen, wurden die beiden folgenden Vorversuche angestellt.

Versuch.

Bei winterlicher Kälte wurde in einem Raume, dessen Temperatur durchschnittlich $6^1/_2{}^0$ betrug, trockener Sauerstoff aus einer eisernen Druckflasche in langsamem Strom durch Trichloräthylen geleitet. Das Durchleiten wurde neun Tage und Nächte hindurch fortgesetzt. Nach dieser Zeit konnte keine Veränderung des Trichloräthylens konstatiert werden. Der Geruch der Substanz war unverändert frisch und unzersetzt.

Parallelversuch.

Andererseits wurde Sauerstoff durch siedendes Trichloräthylen geleitet. Der größte Teil der Dämpfe wurde durch einen aufwärts gerichteten Kugelkühler unter Rückfluß kondensiert; die oben aus dem Kühler mit fortgerissenen Dämpfe gelangten in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage. Nach zwei Stunden wurde der Versuch abgebrochen.

Das Trichloräthylen hatte jetzt einen deutlich stechenden Geruch nach Zersetzungsprodukten angenommen, doch waren diese noch in zu minimaler Menge vorhanden, um sich anders als durch die Geruchswirkung nachweisen zu lassen. Auch die in der Vorlage kondensierte

---

1) „Über langsame Verbrennung". Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Ahrens, Stuttgart 1899.

2) „Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation", Braunschweig 1904.

Flüssigkeit bestand — abgesehen von etwas flüssigem Sauerstoff — im wesentlichen aus Trichloräthylen.

Immerhin zeigte dieser Versuch, daß erhöhte Temperatur, wie von vornherein zu erwarten war, einen stark beschleunigenden Einfluß auf die freiwillige Oxydation des Trichloräthylens ausübt. Denn bei Siedetemperatur war binnen zwei Stunden eine durch den Geruch erkennbare Zersetzung eingetreten, welche in der Kälte selbst nach neun Tagen nicht beobachtet werden konnte. Da indessen eine sehr starke Steigerung der Temperatur möglicherweise auch in qualitativem Sinne den Verlauf der Reaktion beeinflussen konnte, so habe ich mich bei den weiteren Versuchen nicht allzuweit von der Zimmertemperatur entfernt und mich bemüht, bei Temperaturen, die zwischen 25° bis höchstens 65° lagen, soviel von den Oxydationsprodukten zu gewinnen, als nötig war, um ihre Natur aufzuklären. Dabei mußte, was der Reaktion an Geschwindigkeit abging, durch lange Zeitdauer des Versuches ersetzt werden. Auch so waren anfangs die Mengen der gewonnenen Zersetzungsprodukte gering, bis dann die Beobachtung gemacht wurde, daß die Menge des angewandten Trichloräthylens auf die Absorption des Sauerstoffs und die Bildung jener zu untersuchenden Zersetzungsprodukte einen großen Einfluß hat.

A.

Es sollen zuerst die Versuche geschildert werden, bei welchen Sauerstoff oder Luft auf einen verhältnismäßig großen Überschuß an Trichloräthylen zur Einwirkung gelangte.

Die gewöhnliche Versuchsanordnung war die folgende.

Fig. 1.

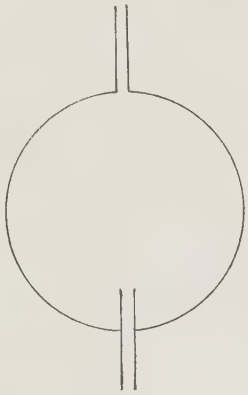


Fig. 2.

In ein Glasrohr von der Form Fig. 1 oder in eine Glaskugel der Form Fig. 2 wurde durch Aufsagen etwas Trichloräthylen gebracht. Die Kapazität

der Glasgefäße wechselte bei den verschiedenen Versuchen von 200 bis 1700 ccm. Der Hauptsache nach blieben diese Gefäße mit Luft oder mit technisch reinem Sauerstoff, d. h. einem Sauerstoff, der bis zu 8% Stickstoff enthielt, gefüllt. Sie wurden an beiden Enden zugeschmolzen und dann entweder bei Zimmertemperatur aufbewahrt, oder aber in einem Wasserbad längere oder kürzere Zeit auf eine bestimmte Temperatur erwärmt.

1. Untersuchung der entstandenen Gase.

Um nach Beendigung des Versuchs die Zusammensetzung des eingeschlossenen Gasgemenges zu ermitteln, wurde die eine Seite des Glasgefäßes durch Abbrechen der Kapillare unter Quecksilber, zuweilen auch unter Wasser geöffnet. Über das andere Rohrende wurde gasdichter Schlauch gezogen, welcher mit Quecksilber gefüllt und andrerseits mit einer ebenfalls mit Quecksilber beschickten Gasbürette verbunden wurde. So konnten die Proben zur Analyse der Gase leicht entnommen werden.

Die Gasanalysen selbst wurden unter Benutzung der bekannten, von W. Hempel[1]) angegebenen Absorptionspipetten ausgeführt.

Es ergab sich, daß die gewonnenen Gasgemische aus wechselnden Mengen von Salzsäure, Phosgendampf, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Stickstoff bestanden. Zur quantitativen Bestimmung wurden daher im allgemeinen folgende Absorptionsflüssigkeiten in der nachstehenden Reihenfolge angewendet: Wasser, Kalilauge, ätzalkalische Pyrogallollösung bez. Phosphor, ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

Hinsichtlich der Trennung von Chlorwasserstoff und Phosgendampf wurden einige Vorversuche angestellt. Sie ergaben folgendes Resultat. Reines, mit Natrium sorgfältig getrocknetes und dann destilliertes Toluol absorbiert Phosgendampf in der Hempelschen Pipette fast momentan; aber auch gasförmiger Chlorwasserstoff wird von solchem Toluol in sehr erheblicher Menge aufgenommen, so daß eine Trennung der beiden Gase auf diese Weise nicht erfolgen kann. Andrerseits war es naheliegend, kaltes Wasser, welches natürlich Salzsäuregas mit der größten Schnelligkeit absorbiert, als Trennungsmittel zu versuchen. Die Geschwindigkeit, mit welcher Phosgendampf durch Wasser von Zimmertemperatur zersetzt wird, wurde durch nachfolgenden Versuch ermittelt.

Phosgen wurde in einer Gasbürette über Quecksilber aufgefangen. Das Quecksilber wird hierbei nicht angegriffen; denn nach einer halben

1) „Gasanalytische Methoden“, Braunschweig 1900.

Stunde war das Gasvolumen unverändert, die Oberfläche des Quecksilbers blank geblieben. Das Gas wurde in eine mit destilliertem Wasser beschickte Absorptionspipette gedrückt, nach je 2 Minuten in die Bürette zurückgesaugt und gemessen.

Angewandt 88,9 ccm.

Volumen nach	2	Minuten	83,8	ccm.
„ „	4	„	79,9	„
„ „	6	„	76,8	„
„ „	8	„	74,7	„
„ „	10	„	72,3	„

Von jetzt ab wurde das Gas in der Absorptionspipette kräftig mit dem Wasser geschüttelt.

Volumen nach	12	Minuten	53,0	ccm.
„ „	14	„	36,6	„

Die Zersetzung des Phosgens mit kaltem Wasser erfolgt also, wenigstens wenn nicht geschüttelt wird, ziemlich langsam. Wendet man mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser an, so bleibt das Gasvolumen so gut wie unverändert, weil für das Kohlenoxychlorid ein gleiches Volumen Kohlendioxyd auftritt, welches von einem mit Kohlendioxyd vollständig gesättigten Wasser nicht absorbiert wird.

Bei den nachfolgenden Gasanalysen diente zur ersten Absorption eine 2 Minuten währende Behandlung mit destilliertem Wasser, und es wurde dadurch eine annähernde Bestimmung der vorhandenen Salzsäure erreicht. Eine genauere quantitative Bestimmung der einzelnen Gasbestandteile erschien zwecklos, da ja die in den Glasröhren vorhandene Flüssigkeit [unverändertes Trichloräthylen oder flüssige Zersetzungsprodukte] die einzelnen Gase in verschiedenem Maße absorbiert enthielt und namentlich einen großen Teil des Phosgens gelöst hatte.

Die folgenden acht Versuche geben Aufschluß über die bei der Autoxydation des Trichloräthylens entstehenden Gase.

Versuch 1. Ein Rohr von der Form Fig. 1 [S. 11] von 200 ccm Inhalt wurde mit 5 g Trichloräthylen beschickt, die Luft durch trocknen Sauerstoff [93proz.] verdrängt, das Rohr an beiden Enden zugeschmolzen und 5 Tage bei Zimmertemperatur unter oftmaligem Umschütteln aufbewahrt. Dann wurde das im Rohr enthaltene Gas über Quecksilber analysiert.

Angewandt 74,7 ccm.	ccm		ccm	%
Nach Absorption mit Wasser	73,2;	HCl =	1,5	2,0
„ „ „ Kalilauge	73,2			
„ „ „ alkal. Pyrogallollösung	5,8;	O_2 =	67,4	90,2
„ „ „ ammoniakal. Kupferchlorürlösung	5,2;	CO =	0,6	0,8.

Der verbleibende Rest gab, mit Luft versetzt, in der Explosionspipette keine Kontraktion.

Versuch 2. 10 g Trichloräthylen wurden im Rohr von 200 ccm Inhalt mit Luft eingeschmolzen und 9 Tage lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt; von Zeit zu Zeit wurde stundenlang geschüttelt. Dann wurde das Rohr unter Wasser geöffnet; das Wasser stieg ein wenig auf. Die Gasanalyse ergab sehr geringe Mengen [0,3 %] Phosgendampf und Salzsäure und 0,8 % Kohlenoxyd.

Versuch 3. Das Rohr von 200 ccm Inhalt wurde mit 10 g Trichloräthylen beschickt. Die Luft wurde aus dem vertikal gestellten Rohr durch 40 Minuten langes Durchleiten von trockenem Sauerstoff verdrängt. Nach Abschmelzen der Kapillaren wurde das Glasrohr in ein Handtuch gewickelt und 8 Tage lang in Wasser von 35—40° erwärmt. Das Rohr blieb dann noch bei gewöhnlicher Temperatur 7 Tage lang liegen. Beim Abbrechen der einen Kapillare unter Quecksilber zeigte sich sehr starker Minderdruck, so daß sich das Rohr fast zu $^2/_3$ mit Quecksilber füllte. Das ganze Gasvolumen wurde in eine Bürette übergeführt; es betrug 79,9 ccm. Demnach betrug die Kontraktion ungefähr 120 ccm.

Gasanalyse.

Angewandt 79,9 ccm.	Ablesung ccm		ccm	%
Nach Absorption mit Wasser (2 Minuten) . .	40,9;	HCl	39,0	48,8
„ „ „ Kalilauge	35,4;	$COCl_2$	5,5	6,9
„ „ „ rauchender Schwefelsäure	35,4;	keine schweren Kohlenwasserstoffe		
„ „ „ alkal. Pyrogallollösung .	34,2;			
„ „ „ Phosphor	34,2;	O_2	1,2	1,5
„ „ „ ammoniakal. Kupferchlorürlösung	8,6;	CO	25,6	32,0
Nicht absorbierbarer Rest (Stickstoff) . . .	—	N	8,6	10,8.

Versuch 4. Das Rohr von 200 ccm Inhalt wurde wie bei Versuch 3 beschickt und 21 Stunden lang auf 50° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres unter Quecksilber zeigte sich sehr wenig Minderdruck.

Zur Gasanalyse angewandt **89,2** ccm:

	Ablesung ccm		ccm	%
Nach Absorption mit Wasser	86,7;	HCl	2,5	2,8
„ „ „ Kalilauge	85,8;	$CO Cl_2$	0,9	1,0
„ „ „ alkalischer Pyrogallol-lösung, zuletzt mit Phosphor	8,0;	O_2	77,8	87,2
Nach Absorption mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung	7,4;	CO	0,6	0,7
nicht absorbierbarer Rest (Stickstoff)			7,4	8,3

Versuch 5. Eine Kugel der Form Fig. 2 (S. 11) von 1130 ccm Inhalt wurde mit 20 g Trichloräthylen und trockenem Sauerstoff beschickt und 167 Stunden (7 Tage) lang auf 45°—53° im Wasserbade erhitzt. Das Rohr wurde unter Quecksilber geöffnet und zeigte hierbei starken Minderdruck. Das Gesamtvolumen des Gases wurde gemessen und betrug bei Zimmertemperatur 344,5 ccm. Es waren also mehr wie $^2/_3$ des ursprünglichen Gasvolumens verschwunden.

Zur Gasanalyse **98,4** ccm:

	Ablesung ccm		ccm	%
Nach Absorption mit Wasser	56,0;	HCl	42,4	43,1
„ „ „ Kalilauge	48,4;	$CO Cl_2$	7,6	7,7
„ „ „ alkalischer Pyrogallol-lösung, zuletzt mit Phosphor	46,9;	O_2	1,5	1,5
Nach Absorption mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung	9,4;	CO	37,5	38,1
nicht absorbierbarer Rest (Stickstoff)			9,4	9,6

Versuch 6. Eine Glaskugel von 1700 ccm Inhalt wurde in gleicher Weise wie bei Versuch 5 beschickt und 177 Stunden lang auf 50°—60° erhitzt. Die Kugel blieb noch 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur liegen und wurde wieder unter Quecksilber geöffnet.

Zur Gasanalyse angewandt 96,3 ccm:

	Ablesung ccm		ccm	%
Nach Absorption mit Wasser	54,9;	HCl	41,4	43,0
„ „ „ Kalilauge	45,2;	$CO Cl_2$	9,7	10,1
„ „ „ alkalischer Pyrogallol-lösung, zuletzt mit Phosphor	42,5;	O_2	2,7	2,8
Nach Absorption mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung	9,2;	CO	33,3	34,6
nicht absorbierbarer Rest (Stickstoff)			9,2	9,5

Versuch 7. Dieser Versuch wurde in einem Autoklaven unter erhöhtem Sauerstoffdruck ausgeführt. Der Autoklav war innen emailliert und faßte ungefähr 2 Liter. Sein mit einem Bleiring zu dichtender Deckel war außer dem Sicherheitsventil mit Manometer, Thermometerrohr und einem durch einen Bronzehahn gasdicht abschließbaren Stutzen armiert. Der letztere ermöglichte, Gas in das Innere hineinzudrücken und ebenso Gasproben während des Versuches zu entnehmen. Der Autoklav wurde mit 80 g Trichloräthylen beschickt, der Deckel fest aufgeschraubt und dann durch den Stutzen Sauerstoff bis zu sechs Atmosphären hineingedrückt. Mittels eines Ölbades wurde sodann soweit erwärmt, daß die Temperatur im Inneren des Autoklaven stets 60°—70° betrug. Schon nach einem Tage war beim Öffnen des Sicherheitsventiles starker Geruch nach Phosgen zu bemerken. Der Druck stieg beim Erwärmen auf $6^2/_3$ Atmosphären, um dann sehr allmählich abzunehmen, was indessen wohl nur auf eine sehr geringe Undichtigkeit des Autoklaven zurückzuführen war. Nach 95stündigem Erhitzen zeigte das Manometer $5^3/_4$ Atmosphären an. Es wurde jetzt eine Gasprobe aus dem Autoklav entnommen und analysiert.

Zur Gasanalyse angewandt 97,0 ccm:

	Ablesung ccm		ccm	%
Nach Absorption durch Wasser	81,9;	HCl	15,1	15,6
„ „ „ Kalilauge	68,1;	$COCl_2$	13,8	14,2
„ „ „ alkalischer Pyrogallollösung, zuletzt mit Phosphor	40,6;	O_2	27,5	28,4
Nach Absorption durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung	22,4;	CO	18,2	18,8
nicht absorbierbarer Rest			22,4	23,1

Nach weiterem zweitägigen Erwärmen auf 65° wurde eine zweite Gasprobe entnommen und mit folgendem Ergebnis analysiert.

Zur Analyse angewandt 100,0 ccm:

	Ablesung ccm		ccm %
Nach Absorption durch Wasser	81,0;	HCl	19,0
„ „ „ Kalilauge	66,3;	$COCl_2$	14,7
„ „ „ alkalische Pyrogallollösung, zuletzt durch Phosphor	41,0;	O_2	25,3
Nach Absorption durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung	21,5;	CO	19,5
nicht absorbierbarer Rest			21,5

Versuch 8. Der Versuch 7 wurde in demselben Autoklaven wiederholt unter Anwendung etwas höherer Temperatur und höheren Drucks. Der Anfangsdruck betrug 10 Atmosphären. Da der Autoklav am ersten Tage nicht völlig dicht hielt, wurde im Laufe der ersten zwanzig Stunden zweimal Sauerstoff nachgepreßt. Nachdem dann die Dichtung des Autoklaven gelungen war, wurden folgende Temperaturen und Drucke abgelesen:

Zeit	Druck (in Atmosphären)	Temperatur
nach 20,5 Stunden	$12^1/_2$	79°
„ 21,0 „	$12^3/_4$	78°
„ 48,0 „	$13^3/_4$	81°
„ 50,0 „	14	82°

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß unter den gewählten Bedingungen der Druck allmählich stieg, ohne daß eine wesentliche Veränderung der Temperatur stattfand. Die Analyse einer nach 50 Stunden entnommenen Gasprobe ergab:

Angewandt 98,5 ccm:

	ccm		ccm	%
Nach Absorption mit Wasser	81,8;	HCl	16,7	17,0
„ „ „ Kalilauge	74,0;	$COCl_2$	7,8	7,9
„ „ „ alkalischer Pyrogallollösung, zuletzt Phosphor	27,2;	O_2	46,8	47,5
Nach Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür	6,9;	CO	20,3	20,6
nicht absorbierbarer Rest			6,9	7,0

Die nachfolgende Tabelle (S. 16) gewährt eine Übersicht über die beschriebenen acht Versuche.

Der exakte qualitative Nachweis der aufgeführten Gase konnte bei den erheblichen Gasmengen, welche bei den Versuchen 3 und 5—8 erhalten wurden, in folgender Weise geführt werden.

Salzsäure. Der starke Salzsäuregehalt gab sich schon durch das Rauchen der Gase bei Berührung mit atmosphärischer Luft zu erkennen und konnte in Wasser, welches nur einen Moment zur Absorption gedient hatte, mit Leichtigkeit durch den starken Chlorsilberniederschlag nachgewiesen werden.

Kohlenoxyd. Der sichere Nachweis von Kohlenoxyd wurde mittels Blut[1]) geführt. Das bei Versuch 5 gewonnene Gas wurde zunächst durch alkalische Pyrogallollösung von Salzsäure, Phosgen und

1) Hoppe-Seyler: Zeitschr. f. analyt. Chem. **1864**, 439. Vogel, Ber. XI, 235.

Versuche über Einwirkung von Sauerstoff auf Trichloräthylen.

Nr.	Beschickung des Glasrohrs (resp. Autoklaven)		Gasmenge		Zeit	Temperatur	Analyse				Bemerkungen
	Trichloräthylen g	Gas	vor Vers. ccm	nach Vers. ccm	Stunden		% HCl	% $COCl_2$	% CO	% O_2	
1	5	techn. Sauerstoff	200	—	120	Zimmertemp.	2,0	—	0.8	—	Unter Quecksilber geöffnet; im Rohr war etwas Minderdruck vorhanden.
2	10	Luft	200	—	216	„	—	—	0,8	—	Unter Wasser geöffnet; etwas Minderdruck
3	10	techn. Sauerstoff	200	79,9	192 + 168	35° – 40° Zimmertemp	48,8	6,9	32,0	1,5	Unter Quecksilber geöffnet; starker Minderdruck.
4	10	„	200	—	21	50°	2,8	1,0	0,7	87,2	Unter Quecksilber geöffnet; geringer Minderdruck.
5	20	„	1130	344,5	167	45° — 53°	43,1	7,7	38,1	1,5	Unter Quecksilber geöffnet; starker Minderdruck.
6	20	„	1700	—	177 + 72	50° — 60° Zimmertemp.	43,0	10,1	34,6	2,8	Unter Quecksilber geöffnet; starker Minderdruck.
7	80	„	ca. 12 000	—	a) 96	65°	15,6	14,2	18,8	28,4	Der Versuch fand statt in einem Autoklaven unter etwa 6 Atm. Druck.
					b) 144	65°	19,0	14,7	19,5	25,3	
8	80	„	ca. 20 000	—	50	78° — 82°	17,0	7,9	20,6	47,5	Im Autoklaven unter 10 bis 14 Atm. Druck.

Sauerstoff befreit und dann durch ein Kapillarrohr in stark verdünntes Rinderblut geleitet. Hierbei war der charakteristische Farbenumschlag von der Blutfarbe in die scharlachrote Farbe des Kohlenoxydhämoglobins deutlich zu beobachten. Die spektroskopische Untersuchung ergab, daß die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen des Blutes eine kleine Verschiebung erlitten hatten. Nach Zusatz von einigen Tropfen frischen Schwefelammoniums blieb das Absorptionsspektrum unverändert, während die Streifen bei einer Kontrollprobe mit kohlenoxydfreiem Blute nach Zusatz von Schwefelammonium durch ein breites, verwaschenes Band ersetzt wurden.

Phosgen. Die Identifizierung des schon an seinem erstickenden Geruche erkennbaren Phosgens erfolgte durch Überführung in Dimethyl-p-aminobenzoësäure nach Michler[1]). Zu diesem Zwecke wurden die Zersetzungsgase von Trichloräthylen [Versuch 7] in ein Glasrohr eingeleitet, welches mit einer Lösung von 10 ccm Dimethylanilin in dem gleichen Volumen Benzol beschickt war. Das Rohr wurde zugeschmolzen, über Nacht stehen gelassen und schließlich drei Stunden lang im Wasserbade auf 50° — 60° erwärmt. Das entstandene Chlorid der Dimethyl-p-aminobenzoësäure $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ wurde durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in die Säure übergeführt und das Benzol auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wurde mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaktion versetzt, das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben und aus der rückständigen wässerigen Lösung durch Zusatz von Essigsäure Dimethyl-p-aminobenzoësäure gefällt. Sie kristallisierte aus Alkohol in breiten, kurzen Nadeln vom Schmelzpunkt 236,5° — 237°[2]). Von der Substanz wurde eine Verbrennung ausgeführt.

0,1159 g Substanz gaben 0,0716 g H_2O und 0,2755 g CO_2.

Gefunden	Berechnet
%	%
C = 64,83	65,39
H = 6,90	6,73

Durch diesen Nachweis von Dimethyl-p-amidobenzoësäure ist das Vorhandensein von Phosgen in dem ursprünglichen Gasgemenge sicher dargetan.

---

1) Ber. IX, 401 (1876).

2) Nach Michler liegt der Schmelzpunkt bei 235°, nach Pinnow, Ber. **32**, 1408 (1899) bei 238° — 239°.

2. Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte.

Zur Feststellung der bei der Autoxydation des Trichloräthylens entstehenden flüssigen Reaktionsprodukte diente zunächst der Inhalt der bei Versuch 5 [Tabelle S. 18] verwendeten Kugel, welcher 167 Stunden lang mit Sauerstoff auf etwa 50° erhitzt war. Die Flüssigkeit wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und in drei Fraktionen zerlegt, von denen die erste bei 85°—90°, die zweite bei 90°—100°, die dritte bei 100°—107° überging. Die erste Fraktion bestand wesentlich aus unverändertem Trichloräthylen, welches ja bei diesem Versuch in großem Überschuß angewandt war. Hingegen enthielt die letzte Fraktion, wie aus dem höheren Siedepunkt und dem eigentümlichen, stechenden Geruch hervorging, einen neugebildeten Körper. Bei wiederholtem Fraktionieren wurde daraus eine bei 105°—107° siedende Substanz in einer Menge von $^3/_4$ g isoliert. Diese Flüssigkeit erwies sich ihren Eigenschaften nach als Säurechlorid. Sie raucht an der Luft und besitzt einen dem Acetylchlorid ähnlichen, stechenden Geruch. In Wasser eingetragen, fällt sie als schweres Öl zu Boden, um sich bald unter Salzsäureabspaltung vollständig zu einer stark sauren Flüssigkeit zu lösen.

Es hat nun E. Demole[1]) schon im Jahre 1878 beobachtet, daß aus Dibromäthylen unter Einwirkung molekularen Sauerstoffs Monobromacetylbromid, aus Tribromäthylen unter gleichen Bedingungen Dibromacetylbromid entsteht. Nach Analogie dieser Prozesse war daher bei der Autoxydation des Trichloräthylens das Dichloracetylchlorid zu erwarten. Zu dieser Annahme stimmen die Eigenschaften der von mir isolierten Flüssigkeit; vor allem der gefundene Siedepunkt. Denn nach Otto und Beckurts[2]) ist Dichloracetylchlorid eine wasserhelle, an der Luft rauchende und stechend riechende, bei 107°—108° siedende Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser, durch das es fast sofort in Dichloressigsäure übergeführt wird. Die Bestätigung dieser Annahme ergab sich aus der Darstellung des Kaliumsalzes. Zu diesem Zwecke wurde die saure Lösung mit fünfprozentiger Kaliumkarbonatlösung neutralisiert und dann bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde zur Trennung von Chlorkalium dreimal mit heißem absoluten Alkohol ausgezogen; denn dichloressigsaures Kalium ist in heißem Alkohol löslich.[3]) Die alkoholische Lösung wurde

1) Ber. XI, 315 (1878); vergleiche auch Demole und Dürr, daselbst 1302.
2) Ber. XIV, 1618 (1881).
3) Wallach, Ber. IX, 1212 (1876). Ber. X, 1526 (1877).

zur Kristallisation eingedampft. Das aus absolutem Alkohol umkristallisierte Kaliumsalz bildete kleine Blättchen, die, im Vakuum getrocknet, den Kaliumgehalt des dichloressigsauren Kaliums zeigten.

Auch aus Trichloräthylen, welches 14 Tage lang mit ozonhaltiger Luft in Berührung gewesen war [siehe später unter III, B.], wurde in gleicher Weise dichloressigsaures Kalium gewonnen und analysiert (Analyse II).

Analyse I.

0,1487 g Substanz ergaben 0,0792 g K_2SO_4.

Analyse II.

0,4080 g Substanz gaben 0,2125 g K_2SO_4.

Gefunden		Berechnet
I.	II.	%
K = 23,87 %	23,38 %	23,43

Komplizierter wird die Reaktion, wenn die Einwirkung des Sauerstoffs auf Trichloräthylen unter starkem Druck erfolgt. Dies ergab sich aus der Untersuchung des Autoklaveninhalts von Versuch 7 und 8 [Tabelle S. 18].

Bei Versuch 7 betrug die ziemlich stark braun gefärbte Flüssigkeit 68 g. Sie wurde zweimal fraktioniert. Von 85° — 107° ging nur wenig über. Darauf stieg das Thermometer langsam bis 200°, während etwa gleich geringe Mengen Destillat von 107° — 120°, 120° — 130°, 130° — 150°, 150° — 200° übergingen. Die Hauptmenge destillierte zwischen 200° und 242°. Durch weiteres Fraktionieren konnte dann ein großer Anteil, zwischen 238° und 240° siedend, gewonnen werden. Diese Fraktion diente zu einer Analyse.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,3086 g Substanz gaben 0,0236 g H_2O und 0,1719 g CO_2.

Cl-Bestimmung nach Carius.

0,1871 g Substanz gaben 0,5826 g AgCl.

Gefunden	Berechnet für C_3Cl_5HO (M = 228,5)
%	%
C = 15,20	15,64
H = 0,84	0,44
Cl = 76,99	76,98
O (Differenz) = 6,97	6,95

Die gefundenen Zahlen stimmen für eine Formel C_3Cl_5HO, wie sie einem Tetrachlorpropionylchlorid zukommen würde. Daß es sich den-

noch nicht um eine reine chemische Verbindung handelte, ging aus dem Verhalten gegen Wasser hervor. Als nämlich 0,5776 g des Öles am Rückflußkühler mit Wasser gekocht wurden, blieben selbst nach stundenlangem Kochen kleine Öltröpfchen unlöslich. Das Chlor in der wässrigen Lösung wurde durch Fällen mit Silbernitrat bestimmt. 0,2598 g Chlorsilber wurden erhalten. Dies entspricht 11,12% Chlor, während ein aus der Verbindung C_3Cl_5HO abgespaltenes Chloratom 15,39% entsprechen würde[1]). Es muß wohl angenommen werden, daß hier ein Gemenge vorlag eines Säurechlorides mit indifferenten chlorhaltigen Substanzen.

Auch bei Versuch 8 wurde der Inhalt des Autoklaven fraktioniert. Das Thermometer stieg schnell bis 110° und die Flüssigkeit destillierte bis 240° über. Außer der um 238° siedenden Fraktion konnten hier noch zwei andere Fraktionen in erheblicherer Menge erhalten werden, von denen die eine zwischen 115° und 125°, die andere zwischen 175° und 185° überging. Die entstandenen Produkte waren demnach mannigfaltiger Art, und es bestand keine Aussicht, aus den vorhandenen verhältnismäßig geringen Quantitäten reine Verbindungen zu isolieren.

Der Gedanke, daß die hochsiedenden chlorhaltigen Produkte erst durch weitere Einwirkung von zuerst entstandenem Phosgen gebildet würden, hat sich nicht bestätigt. An sich war es möglich, daß sich Phosgen an Trichloräthylen anlagerte, in ähnlicher Weise, wie sich Acetylchlorid bei Gegenwart von Chlorzink mit Propylen zu 4-Chlorpentanon verbindet[2]). Der Versuch ergab aber, daß bei neunstündigem Erhitzen von 15 g Trichloräthylen mit 10 ccm Phosgen auf 80°—85° im zugeschmolzenen Rohr keine Einwirkung statthatte; bei Destillation des Röhreninhaltes stieg die Temperatur nicht über den Siedepunkt des Trichloräthylens. Auch bei Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid, welches als Kondensationsmittel das Chlorzink im obigen Beispiele ersetzen konnte, findet keine Einwirkung von Phosgen auf Trichloräthylen bei 80°—90° statt. Wohl aber reagiert unter diesen Umständen wasserfreies Eisenchlorid für sich auf Trichloräthylen.

Dieser Umstand kommt für die Autoklavversuche in Betracht. Denn der Deckel des Autoklavs war nicht völlig fehlerfrei emailliert, und auch in dem Manometerrohr hatten die Gase Gelegenheit, mit

---

1) Das Tetrachlorpropionylchlorid von der Formel $CCl_3 \cdot CHCl \cdot COCl$ spaltet nach Anschütz und Haslam, Lieb. Ann. **253**, 133 (1889), mit Wasser sogar zwei Chloratome ab.

2) Beilstein, Handbuch d. organ. Chem. Ergänzungsb. I, 508.

metallischem Eisen bezw. Eisenoxyd in Berührung zu kommen. Die Art der Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid auf Trichloräthylen wird in einem späteren Abschnitte behandelt werden.

Aus meinen Versuchen geht soviel hervor, daß bei Einwirkung des Sauerstoffs auf Trichloräthylen unter starkem Druck im Autoklaven komplizierter zusammengesetzte chlorhaltige, flüssige Reaktionsprodukte — zum Teil wohl infolge von Polymerisation — entstehen, während bei schwachem Druck in Glasröhren unter sonst gleichen Verhältnissen Dichloracetylchlorid als einziges flüssiges Reaktionsprodukt festzustellen war.

B. Versuche mit überschüssigem Sauerstoff.

Eine weitere Reihe von Versuchen wurde angestellt, um, wenn möglich, die Maximalmenge des Sauerstoffs zu ermitteln, welche von einem Molekül Trichloräthylen absorbiert wird. Hierbei war die Versuchsanordnung eine ähnliche wie die unter A auf S. 11 beschriebene. Das Trichloräthylen wurde aber auf Milligramme genau abgewogen, und zwar wegen der Flüchtigkeit der Substanz in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen. Letzteres wurde in eine Glasröhre von 300—650 ccm Inhalt gegeben. Die Röhre wurde vollständig evakuiert, dann mit einem bekannten Volumen Sauerstoff gefüllt und zugeschmolzen. Der Prozentgehalt des Sauerstoffs wurde zuvor genau ermittelt, und das Gasvolumen in einer großen Gasbürette über Quecksilber gemessen. Natürlich wurden Zimmertemperatur und Barometerstand hierbei notiert. Schließlich wurde das Glaskügelchen im Innern des Rohres durch Schütteln zerschmettert und letzteres mehrere Wochen lang in warmem Wasser auf 50°—70° erwärmt. Die nachfolgenden Tabellen gewähren eine Übersicht über die verschiedenen in dieser Weise angestellten Versuche und die hierbei erzielten Resultate.

Tabelle I.

Nr.	Das Rohr wurde beschickt mit				Prozentgehalt des Sauerstoffes	Volumen des angew. reinen Sauerstoffs bei 0°, 760 mm	Zeit des Erhitzens	Temperatur
	Trichloräthylen g	Sauerstoff ccm	bei °C	Ba			Tage	°C
1	1,1534	314	16,8	756,3	99,3	292,3	10	60
2	1,3334	374,5	15,9	765,0	99,5	354,4	28	55—65
3	1,0442	398	17,3	753,3	96,9	359,5	28	55—70
4	0,8218	316,5	16,7	753,3	96,9	286,5	35	55—70
5	0,5430	565	21,7	743,0	54,4	278,4	14	50—60
6	0,6825	655	21,2	743,0	54,4	323,2	14	50—60

Tabelle II.

Nr.	Gasvolumen nach Beendigung des Versuchs, reduziert auf 0°, 760 mm	Die Gasanalyse ergab:				Reiner Sauerstoff war		
		HCl %	$COCl_2$ %	CO %	O %	nach dem Versuch vorhanden ccm	absorbiert ccm	absorbiert g
1	321,6	1,15	2,16	0,89	90,3	290,4	2,1	—
2	329,6	13,7	6,3	8,5	68,5	225,8	128,6	0,1838
3	393,7	2,2	1,0	0,3	86,1	339,0	20,5	—
4	314,2	4,4	1,4	0,4	90,2	283,4	3,1	—
5	—	—	—	1,0	52,1	—	—	—
6	—	—	—	0,7	51,3	—	—	—

In Tabelle I sind die Versuchsbedingungen genau verzeichnet, während Tabelle II unter der gleichen Versuchsnummer die Resultate und die aus den Gasanalysen berechneten Mengen absorbierten Sauerstoffs wiedergibt.

Nur bei einem dieser Versuche, nämlich bei Nr. 2, ist die Menge der entstandenen gasförmigen Zersetzungsprodukte — Salzsäure, Phosgen und Kohlenoxyd — eine erheblichere und demzufolge auch die absorbierte Sauerstoffmenge bedeutend. Weswegen bei diesem Versuch die Reaktionsgeschwindigkeit so viel größer war als in den anderen Fällen, in welchen ebenso hoch und teilweise noch länger erhitzt wurde, entzieht sich der Kontrolle. Ganz ähnliche Erscheinungen sind von van't Hoff[1]), von V. Meyer und seinen Mitarbeitern[2]) für die Bildung von Wasser aus Knallgas bei erhöhter Temperatur beobachtet worden. So verbanden sich nach Versuchen von F. Freyer und V. Meyer[3]) in versilberten Glaskugeln bei gleicher Temperatur und gleicher Erhitzungsdauer einmal 7,5%, ein anderes Mal 92,9% Knallgas zu Wasser, in unversilberten Glasgefäßen einmal 28,2%, bei einem zweiten Versuch 100%.

Solche außerordentlich großen Verschiedenheiten in der Reaktionsgeschwindigkeit bei anscheinend ganz gleichen äußeren Bedingungen müssen wohl auf einen Einfluß der Gefäßwände zurückgeführt werden.

Die Tatsache, daß 0,1838 g Sauerstoff von 1,3334 g Trichloräthylen absorbiert werden können, ist durch Versuch 2 festgestellt,

1) Études de dynamique chimique, Amsterdam, S. 60.

2) Lieb. Ann. **264**, 85; Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 622 (1892); vgl. G. Bodländer, „Über langsame Verbrennung", Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge herausgeg. von Ahrens, Stuttgart 1899, Bd. III, S. 391 ff.

3) Ber. **25**, 624 (1892).

und es ist für die Beurteilung der stattfindenden Oxydationsvorgänge von Wert, daß hier die Menge des absorbierten Sauerstoffs mehr beträgt als einem Atom Sauerstoff entspricht. Denn für 1 Atom Sauerstoff berechnen sich 0,164 g. Die tatsächlich absorbierte Menge liegt also zwischen 1 und 2 Atomen Sauerstoff.

Diskussion der erhaltenen Resultate.

Durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche ist dargetan, daß bei der Autoxydation von Trichloräthylen Phosgen, Salzsäure, Kohlenoxyd und Dichloracetylchlorid entstehen.

Das Auftreten der letzteren Substanz entspricht, wie bereits erwähnt [S. 20], den Beobachtungen, welche Demole[1]) am Dibromäthylen, Tribromäthylen, Dichloräthylen und Bromchloräthylen gemacht hat.

Er fand, daß die genannten Substanzen Sauerstoff absorbieren, sich dabei teilweise polymerisieren, hauptsächlich aber Säurechloride bezw. Säurebromide bilden. Andere Oxydationsprodukte, die hierbei jedenfalls ebenso auftreten werden, wie ich es für Trichloräthylen nachgewiesen habe, hat Demole nicht festgestellt.

Zur Erklärung seiner Beobachtungen stellte Demole eine wenig glückliche, von ihm selbst später[2]) aufgegebene Hypothese auf, indem er beispielsweise als Zwischenprodukt bei der Oxydation von Dibromäthylen $CHBr = CHBr$ einen durch Bromwasserstoffabspaltung entstehenden Rest $CHBr = C-$ annahm, der einerseits zur Bildung der Polymerisationsprodukte, andrerseits zur Bildung der Säurehalogenide führen sollte. Fittig[3]) glaubte eine bessere Erklärung der Reaktion darin zu sehen, daß er Dibrom- und Tribromäthylen als Verbindungen mit freien Valenzen $CH_2Br-CBr=$, $CHBr_2-CBr=$ auffaßte. Hingegen nimmt Henry[4]) bei der Oxydation von Dibromäthylen als Zwischenprodukt den Körper $O\begin{<}{CHBr \atop CHBr}$ an, welcher unbeständig ist und durch Atomumlagerung das Säurebromid $\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ COBr \end{matrix}$ liefert. Er unter-

---

1) E. Demole, Ber. **11**, 315, 1307 (1878); E. Demole und Dürr, Ber. **11**, 1302 (1878).

2) Bull. soc. chim. **34**, 201.

3) Ann. **195**, 176 (1879).

4) Ber. **12**, 1838 (1879).

stützt die Wahrscheinlichkeit dieser Auffassung durch eine Reihe von Beispielen aus der Klasse der perchlorierten Äther.

Meine im Vorstehenden niedergelegte Untersuchung zeigt, daß bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf Trichloräthylen keineswegs bloß das Säurechlorid $CHCl_2—COCl$, sondern, daß auch andere Oxydationsprodukte unter vollständigem Zerfall des Trichloräthylenmoleküls auftreten. Daß Kohlenoxyd, Phosgen und Salzsäure nicht etwa sekundäre Produkte sind, welche aus Dichloracetylchlorid durch weitere Einwirkung von Sauerstoff entstehen, wurde, so unwahrscheinlich auch eine solche Annahme von vornherein war, durch besonderen Versuch nachgewiesen. Bei zweiwöchentlichem Erhitzen von 2 g Dichloracetylchlorid mit trockenem Sauerstoff trat keine Bildung von Phosgen, Kohlenoxyd oder Salzsäure auf.

Zu einer einheitlichen Erklärung der Autoxydationsvorgänge des Trichloräthylens gelangt man, wenn man die Theorie zugrunde legt, welche zuerst von M. Traube[1]) für die Autoxydation des Wasserstoffs zu Wasserstoffsuperoxyd [z. B. bei Gegenwart von Platin, Palladium oder auch anderen Metallen] aufgestellt, dann von A. Bach[2]), von Engler[3]) und seinen Mitarbeitern, sowie von Bodländer[4]) auf andere autoxydable Substanzen ausgedehnt worden ist. Hiernach wird zunächst das Sauerstoffmolekül an die autoxydable Substanz als Ganzes angelagert unter Bildung eines Superoxydes. Das Superoxyd („Moloxyd" nach Engler) gibt leicht ein Sauerstoffatom an andere oxydable Substanzen („Akzeptoren") ab. „Akzeptor" kann auch die ungesättigte Substanz selbst sein, so daß im Falle der Autoxydation einer ungesättigten Substanz die zweite Phase der Reaktion sich zwischen letzterer und dem primär entstandenen Superoxyd abspielt. Beim Trichloräthylen würden demnach die durch diese Theorie vorausgesetzten Reaktionen folgende sein:

1. $\begin{matrix} CHCl \\ \| \\ CCl_2 \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} O—CHCl \\ | \quad\quad | \\ O—CCl_2 \end{matrix}$;

2. $\begin{matrix} O—CHCl \\ | \quad\quad | \\ O—CCl_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CHCl \\ | \\ CCl_2 \end{matrix} = 2\,O\!<\!\begin{matrix} CHCl \\ | \\ CCl_2 \end{matrix}$.

1) Ber. **15**, 2854 (1882); **16**, 123 (1883); **18**, 1877 (1885); **20**, 3345 (1887); **22**, 1496, 1357 (1889); **26**, 1471, 1476 (1893).

2) Compt. rend. **124**, 2, 951 (1897).

3) Engler und Wild Ber. **30**, 1669 (1897). Engler und Weissberg, Ber. **33**, 1098 (1900); sowie „Kritische Studien über die Autoxydation", Braunschweig 1904 (Verlag Vieweg).

4) „Über langsame Verbrennung", Stuttgart 1899 (Verlag F. Enke).

Das bei der zweiten Phase der Reaktion gebildete Oxyd lagert sich dann, wie schon Henry wahrscheinlich gemacht hat, in Dichloracetylchlorid um.

3. $O\begin{cases}CHCl \\ | \\ CCl_2\end{cases} = \begin{matrix}COCl \\ | \\ CHCl_2\end{matrix}$.

Die Bildung von Phosgen, Kohlenoxyd und Salzsäure aber erklärt sich daraus, daß das nach 1. gebildete Superoxyd teilweise vollständig zerfällt nach der Gleichung:

2a. $\begin{matrix}O-CHCl \\ | \quad | \\ O-CCl_2\end{matrix} = COCl_2 + CO + HCl$.[1])

Die von Demole in manchen von ihm studierten Fällen beobachtete Polymerisation dürfte auf einer Einwirkung der primär entstandenen Halogenwasserstoffsäure auf die ungesättigte Substanz beruhen.

III. Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf Trichloräthylen.

A. Eisenchlorid.

Die Veranlassung, die Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid auf Trichloräthylen zu untersuchen, war zunächst durch die früher beschriebenen Versuche im eisernen Autoklaven gegeben. Anfangs wurde, wie bereits S. 22 erwähnt, Trichloräthylen mit Phosgen und wasserfreiem Eisenchlorid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt; es zeigte sich aber, daß das Phosgen hierbei nicht mit reagiert, sondern nur Einwirkung des Eisenchlorids auf Trichloräthylen stattfindet. Die Art dieser Einwirkung wird durch folgende Versuche gekennzeichnet.

Versuch 1. 15 g Trichloräthylen wurden mit 40 g wasserfreiem Eisenchlorid in einem Glasrohr eingeschmolzen und drei Tage lang auf etwa 100°, dann noch $1^1/_2$ Tage lang auf 145° erhitzt. Beim Öffnen war im Rohr sehr starker Druck vorhanden. Es hatten sich große Mengen Salzsäure gebildet. Der dunkelbraune Inhalt des Rohres war durchsetzt mit weißgelben Schuppen. Eine Probe derselben

1) Es ist nicht unwahrscheinlich, daß Kohlenoxyd und Salzsäure durch Zerfall eines intermediär gebildeten aber unbeständigen Chlorformaldehyds (Ameisensäurechlorids) entstehen.

wurde durch Abschlämmen mit Äther, in welchem sie unlöslich sind, isoliert. Die Kristallschuppen enthielten keinen Kohlenstoff; sie wurden vielmehr als Eisenchlorür erkannt. Die Analyse ergab das Verhältnis Fe : 2 Cl.

Der übrige Inhalt des Rohres wurde mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf abgetrieben. Dabei gingen ein schweres Öl und weiße, kampferartig riechende Kristalle über; während im Kolben dunkle unlösliche Massen zurückblieben. Das Öl wurde vom Wasser getrennt; die Kristalle hatten sich großenteils im Kühlrohr festgesetzt. Beim Abkühlen des Öles auf —20° wurden weitere Mengen dieser Kristalle gewonnen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konnte diese Substanz mit reinem Hexachloräthan durch Geruch, Sublimationsfähigkeit und Analyse identifiziert werden.

Analyse: 0,2004 g gaben 0,0048 g H_2O und 0,0782 g CO_2.

	Gefunden %	Berechnet für C_2Cl_6 (M = 234,9) %
H =	0,25	—
C =	10,63	10,20

Aus dem an Gewicht etwa 9 g betragenden Öle wurde durch Fraktionierung die Hauptmenge von 120°—122° gewonnen. Es entspricht dies dem Siedepunkt des Tetrachloräthylens, welches beim folgenden Versuche auch durch Analyse nachgewiesen worden ist.

Versuch 2. 13 g Trichloräthylen wurden mit 33 g wasserfreiem Eisenchlorid im Bombenrohr drei Stunden lang auf 120° erhitzt. Wieder hatte sich viel Salzsäure gebildet, und es war starker Druck im Rohr. Ebenso war auch Eisenchlorür reichlich entstanden, hingegen nur sehr wenig Hexachloräthan. Das durch Wasserdampfdestillation gewonnene, dann fraktionierte Öl siedete der Hauptmenge nach bei 119°—121°. Die Analyse ergab, daß bei diesem Versuch als Hauptprodukt Tetrachloräthylen entstanden war.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.
0,2371 g gaben 0,0079 g H_2O und 0,1228 g CO_2.

Chlorbestimmung nach Carius.
0,1094 g gaben 0,3780 g AgCl.

	Gefunden %	Berechnet für C_2Cl_4, M = 165,80 %
C =	14,13	14,47
H =	0,38	—
Cl =	85,43	85,53

Versuch 3. Nachdem durch Vorversuche festgestellt war, daß bei 80° überhaupt noch keine nennenswerte Einwirkung von Eisenchlorid auf Trichloräthylen stattfindet, bei 90° aber schon ziemlich starke Salzsäureabspaltung zu beobachten ist, wurde ein mit 15 g Trichloräthylen und 30 g Eisenchlorid beschicktes Rohr 14 Stunden lang auf 85° erhitzt. Trotz der langen Dauer des Erhitzens war noch nicht viel von dem Eisenchlorid reduziert. Dementsprechend war auch noch viel Trichloräthylen unverändert. Durch Fraktionierung konnte indessen ein bei 156°—159° siedender Anteil gewonnen werden. Die Analyse dieser Fraktion zeigte, daß Pentachloräthan vorlag, womit der Siedepunkt[1]) übereinstimmt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.
0,2022 g gaben 0,0188 g H_2O und 0,0910 g CO_2.

Chlorbestimmung nach Carius.
0,1652 g gaben 0,5828 g AgCl.

	Gefunden %	Berechnet für C_2HCl_5 %
C	= 12,26	11,87
H	= 1,04	0,49
Cl	= 87,22	87,64

Faßt man die Resultate dieser Versuche über die Einwirkung des wasserfreien Eisenchlorids auf Trichloräthylen zusammen, so ergibt sich, daß sich diese Einwirkung in drei Phasen vollzieht, entsprechend den Gleichungen:

1. $CHCl : CCl_2 + 2\,FeCl_3 = CHCl_2 \cdot CCl_3 + 2\,FeCl_2$;
2. $CHCl_2 \cdot CCl_3 = CCl_2 : CCl_2 + HCl$;
3. $CCl_2 : CCl_2 + 2\,FeCl_3 = CCl_3 \cdot CCl_3 + 2\,FeCl_2$.

Bei etwa 85° gibt das wasserfreie Eisenchlorid langsam Chlor an Trichloräthylen ab und bildet Pentachloräthan nach Gleichung **1**. Bei etwas höherer Temperatur spaltet das Pentachloräthan Salzsäure ab nach Gleichung **2**[2]). Das entstandene Tetrachloräthylen geht dann nach Gleichung **3** bei fortgesetzter Einwirkung des Eisenchlorids in Hexachloräthan über.

---

1) Paternò, Ann. **151**, 119 (1869) gibt für den Siedepunkt des Pentachloräthans 158°, Städel, Ber. **15**, 2563 (1882) 161,7° bei 760 mm an.

2) Nach Mouneyrat, Bulletin de la soc. chim. de Paris (3) **19**, 182 läßt sich Tetrachloräthylen praktisch darstellen durch Erhitzen von Pentachloräthan mit Aluminiumchlorid (cf. Beilstein, Handb. d. org. Chem. Erg.-Bd. I, 38).

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß die ungesättigten Verbindungen das Eisenchlorid zu reduzieren vermögen und somit das Pentachloräthan und das Hexachloräthan gewissermaßen als Oxydationsprodukte des Trichloräthylens beziehungsweise Tetrachloräthylens erscheinen.

B. Einwirkung von Ozon auf Trichloräthylen.

Über die Einwirkung von Ozon auf Äthylen und auf Tetrachloräthylen liegen bereits einige Beobachtungen vor. Schönbein[1]) ließ Ozon bei gewöhnlicher Temperatur auf Äthylen einwirken und fand, daß hierbei Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure entstanden. Nach Besson[2]) entsteht durch mehrtägige Berührung von Tetrachloräthylen mit ozonisierter Luft bei 30° Chlorkohlenoxyd und Trichloracetylchlorid neben geringen Mengen einer Flüssigkeit von explosiven Eigenschaften, welche der Verfasser als Tetrachloräthylenoxyd $\begin{matrix} & O & \\ CCl_2 & & CCl_2 \end{matrix}$ anspricht. In den letzten fünf Jahren hat sich Harries[3]) eingehend mit der Einwirkung des Ozons auf ungesättigte Substanzen beschäftigt und dabei eine neue Klasse von Verbindungen, welche durch Addition von Ozon entstehen, nämlich die Klasse der mehr oder weniger leicht zersetzlichen Ozonide aufgefunden.

Für meine Versuche diente der von Harries[4]) beschriebene, aus einem System von zehn Berthelotröhren bestehende Ozonapparat. Zur Wechselstromerzeugung wurde, da eine besondere Maschinenanlage hierfür nicht zur Verfügung stand, ein Induktionsapparat von 20 cm Funkenlänge benutzt, welcher durch einen primären Strom von 14 Volt und 6—7 Ampère betrieben wurde. Durch das Röhrensystem wurde aus einer eisernen Druckflasche technischer Sauerstoff durchgeleitet, dessen Geschwindigkeit zuvor durch eine Gasuhr gemessen und welcher durch Schwefelsäure sorgfältig getrocknet war. Der Ozongehalt des austretenden Sauerstoffs wurde durch mehrere Vorversuche festgestellt. Zu diesem Zwecke passierte der ozonhaltige Gasstrom eine mit neutraler Jodkaliumlösung beschickte Zehnkugelröhre. Nach Beendigung des

1) Journ. f. pr. Chem. **105**, 240 (1868).

2) Compt. rend. **118**, 1347.

3) Lieb. Ann. **343**, 311 (1905). Herr Prof. Harries hat auch über die Einwirkung von Ozon auf halogensubstituierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe unveröffentlichte Versuche angestellt. Auf briefliche Anfrage von Herrn Dr. Erdmann hat er es mir indessen freundlichst überlassen, die bezüglichen Versuche mit Trichloräthylen durchzuführen.

4) Ber. **39**, 3667 (1906).

Durchleitens wurde die Jodkaliumlösung angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert.[1]) Bei einer Geschwindigkeit des Gasstromes von 0,42 l in der Minute betrug sein Ozongehalt 2 %. Das ist freilich erheblich weniger, als Harries mit seiner Anlage zur Ozonerzeugung erhielt; es genügte aber vollkommen zur Durchführung meiner Versuche, da auf diese Weise 1,11 g Ozon in der Stunde erzeugt werden konnten.

1. Versuche zur **qualitativen** Ermittelung der Einwirkungsprodukte von Ozon auf Trichloräthylen bei verschiedenen Temperaturen.

a) Versuche bei Zimmertemperatur.

Um die Einwirkung des Ozons auf Trichloräthylen bei gewöhnlicher Temperatur kennen zu lernen, wurde eine Reihe von Versuchen in folgender Weise angestellt: 20 ccm Trichloräthylen wurden in ein kleines Lungesches Zehnkugelrohr[2]), dessen einzelne Kugeln nur 4 ccm Inhalt hatten, gegeben. An dieses Kugelrohr wurde ein aufrechtstehender Liebigscher Kühler angeschmolzen. Es wurden zur Verdrängung der Luft aus dem Apparatensystem und der Gasuhr zunächst 5 l reiner Sauerstoff, dann erst durch Anstellen des Induktionsapparates ozonisierter Sauerstoff durchgeleitet. Sobald das Ozon mit dem Trichloräthylen in der Zehnkugelröhre in Berührung kam, trat sofort starker Geruch nach Phosgen und Salzsäureentwicklung an der Mündung der Gasrohrleitung auf. Der Geruch nach Phosgen wurde im ganzen Zimmer bald unerträglich. Von dem austretenden Gasstrome wurde ein halber Liter über Quecksilber aufgefangen und analysiert. Wasser absorbierte 2,1 % des Gases. Dieses Wasser gab mit Silbernitrat starke Salzsäurereaktion. Nach Behandlung des Gasrestes mit Kalilauge, dann mit alkalischer Pyrogallollösung absorbierte ammoniakalische Kupferchlorürlösung 1,15 % Kohlenoxyd.

Um in den durch Sauerstoff natürlich stark verdünnten Zersetzungsgasen das Kohlenoxyd mit voller Sicherheit nachzuweisen, wurde wieder eine spektralanalytische Prüfung ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden etwa 100 ccm der Zersetzungsgase erst mit Kalilauge, dann mit Ferrotartrat behandelt. Das Ferrotartrat wurde hier zur

---

1) Ladenburg und Quasig, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1184 (1901), vgl. Classen, Analytische Chemie 1903, II, 64. Für die Fortleitung des ozonhaltigen Sauerstoffs sind natürlich Gummiverbindungen der Apparate durchaus zu vermeiden. Es muß Glas an Glas geschmolzen oder allenfalls Korkverbindung benutzt werden.

2) G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 567.

Entfernung des Sauerstoffs an Stelle des Pyrogallols gewählt, um dem Einwande zu begegnen, daß geringe Mengen Kohlenoxyd durch Oxydation von Pyrogallussäure entstanden seien.[1]) Der nach dieser Absorption verbliebene Gasrest wurde mittels eines feinen Kapillarrohres langsam durch stark verdünnte Blutlösung getrieben, welche sich dabei rosa färbte. Die spektroskopische Untersuchung ergab dann definitiv, daß Kohlenoxydhämoglobin entstanden war, da die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen nach Zusatz von Schwefelammonium nicht zusammenflossen.

b) Versuche unter künstlicher Abkühlung.

Weitere Versuche hatten den Zweck, festzustellen, ob bei niedrigerer Temperatur als primäres Einwirkungsprodukt ein Ozonid des Trichloräthylens erhalten werden kann.

1) Das wiederum mit 20 ccm Trichloräthylen beschickte Zehnkugelrohr wurde mit Wasser von 12° gekühlt und drei Stunden lang ozonhaltiger Sauerstoff durchgeleitet. Das Produkt wurde in ein Destillationskölbchen gegossen, um zur Entfernung unveränderten Trichloräthylens im Vakuum destilliert zu werden. Schon beim Beginn des Evakuierens trat aber heftige Gasentwicklung ein; die Temperatur stieg durch spontane Erwärmung auf etwa 70°, fiel indessen wieder bei Verringerung des Druckes. Nach Entfernung des Trichloräthylens im Vakuum blieb als Rückstand ein sehr stechend riechendes Öl. Eine kleine Probe dieses Öles, im Reagenzglas erwärmt, schäumte lebhaft auf unter leichter Verpuffung. Die Hauptmenge des Rückstandes wurde in ein Rohr gebracht, welches dann evakuiert wurde. Das Öl zersetzte sich binnen kurzem unter Gasentwicklung. Die Zersetzungsgase enthielten 87,2% durch Wasser und Kalilauge absorbierbare Bestandteile, keinen Sauerstoff, hingegen 9,2% Kohlenoxyd.

2a) Da der erste Versuch ergeben hatte, daß das Ozonid auch in einer Lösung überschüssigen Trichloräthylens bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig ist, so wurde ein zweiter analoger Versuch in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz angestellt. Nach sechsstündigem Ozonisieren von 20 ccm Trichloräthylen wurde das Kugelrohr aus der Kältemischung herausgenommen. Es trat zuerst stürmische Entwicklung bräunlichgelb gefärbten Gases, dann Explosion ein. Ein Teil des Gases hatte, allerdings nicht ganz ohne Luftbeimengung, über Quecksilber aufgefangen werden können. Das Quecksilber wurde von den Zersetzungsgasen unter Bildung grauer fester Massen stark angegriffen.

1) Boussinggault, Compt. rend. **57**, 585; Calvert und Clöez, Compt. rend. **57**, 870, 875.

Die Gasanalyse ergab: nach Absorption mit

Alkohol . . .	73,1 %	Phosgen und Salzsäure
Kalilauge . .	1,0 %	
Pyrogallol . .	4,0 %	Sauerstoff
Kupferchlorür .	6,6 %	Kohlenoxyd
Rest	15,3 %	Stickstoff.

Die entstandene feste Quecksilberverbindung wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt und dann filtriert. Das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoff starken Niederschlag von Quecksilbersulfid. Hieraus läßt sich unter Mitberücksichtigung der gelben Farbe des Gases der Schluß ziehen, daß beim explosiven Zerfall des Ozonides Chlormonoxyd oder Chlordioxyd entsteht, welches durch Einwirkung auf Quecksilber zur Bildung eines Quecksilberoxydsalzes Anlaß gibt, während freies Chlor nur zur Bildung von Merkurochlorid führt.

2b) Ein Parallelversuch wurde so ausgeführt, daß 8 ccm Trichloräthylen 5 Stunden lang mit ozonhaltigem Sauerstoff behandelt wurden unter Kühlung mit Eis und Kochsalz. Dann wurde der Sauerstoff aus dem Zehnkugelrohr durch Kohlendioxyd verdrängt, letzteres an einem Ende verschlossen und nun vorsichtig Wasser zur Kältemischung gegeben. Bei dieser allmählichen Steigerung der Temperatur trat lebhafte Gasentwicklung ein, ohne daß es zu einer Explosion kam. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen und sofort analysiert.

Absorption durch	Kalilauge	80,3 %
„ „	alkal. Pyrogallol	0,82 %
„ „	ammoniak. Kupferchlorür	16,80 %
Rest		2,08 %

Das Gas erwies sich hier reicher an Kohlenoxyd als bei Versuch 2a, da die Salzsäure durch das Auffangen über Wasser entfernt war und somit eine Anreicherung der anderen Gase stattgefunden hatte. Bemerkenswert ist, daß auch nach dieser Analyse freier Sauerstoff bei der Zersetzung des Ozonides nicht entsteht, da die geringe Menge des gefundenen Sauerstoffes, wie der Stickstoffrest zeigt, auf ein wenig beigemengte Luft zurückgeführt werden muß.

Die folgenden zwei Versuche wurden bei noch niedrigerer Temperatur, nämlich in einem Kältebade aus fester Kohlensäure und Alkohol, d. h. bei — 79 ° ausgeführt. Als Gefäß diente hierbei ein Gläschen in Form der Fig. 3 (S. 34).

3) 3 g Trichloräthylen wurden in 25 ccm Chloroform gelöst, die Lösung auf 79° abgekühlt und $4^1/_2$ Stunden lang ozonisiert. Nach

Beendigung des Versuches wurde der Inhalt in eine Schale entleert und mit Eisstückchen versetzt. Beim Schmelzen des Eises trat allmählich starker Phosgengeruch auf. In dem über dem Öl befindlichen Wasser ließ sich Wasserstoffsuperoxyd sowohl durch Jodkaliumstärkepapier als auch durch Bildung von Überchromsäure [Blaufärbung des ätherischen Extraktes] nachweisen. Die wäßrige Lösung gab ferner mit ammoniakalischer Silberoxydlösung eine deutliche Silberreduktion,

Fig. 3.

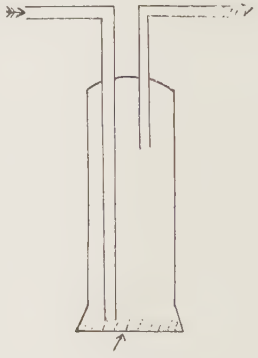


Fig. 4.
Reines C_2HCl_3 oder
C_2HCl_3 in Glaswolle.

welche indessen schon am anderen Tage nicht mehr eintrat. Dichloressigsäure ließ sich in der wäßrigen Lösung nicht nachweisen.

4) Eine in gleicher Weise wie nach 3) bei — 79° ozonisierte Lösung von Trichloräthylen in Chloroform wurde nicht mit Wasser versetzt, sondern der Selbstzersetzung überlassen. Die entwickelten Gase erwiesen sich frei von Sauerstoff; Kohlendioxyd enthielten sie, wenn überhaupt, nur in minimaler Menge, hingegen eine erhebliche Quantität von Kohlenoxyd.

Nach beendigter Gasentwicklung wurde die Chloroformlösung mit wäßriger Kaliumkarbonatlösung ausgeschüttelt; in der alkalischen Lösung ließ sich keine Dichloressigsäure nachweisen. Dichloracetylchlorid konnte also nicht entstanden sein. Die Chloroformlösung wurde destilliert; sie enthielt in geringer Menge noch ein Öl, welches sich beim Erhitzen auf 90° unter Braunfärbung und Aufschäumen zersetzte.

2. Versuche zur Ermittlung der **quantitativen** Verhältnisse bei der Ozonidbildung.

Durch eine weitere Reihe von Versuchen habe ich mich bemüht, das reine Ozonid darzustellen. Da mir die explosive Natur dieses

Körpers bereits bekannt war, mußten diese Versuche natürlich unter Anwendung aller gebotenen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden. Die Absicht war, die Maximalmenge von Ozon, welche eine bestimmte kleine Quantität Trichloräthylen aufzunehmen vermag, durch Wägung festzustellen.

Es diente hierzu meistens ein Glasapparat von nebenstehender Form (Fig. 4), welcher mit einer bestimmten Menge Trichloräthylen beschickt war. Bevor der ozonisierte Sauerstoff in das Wägeglas eintrat, passierte er eine Glasschlange, welche mit festem Kohlendioxyd und Alkohol gekühlt wurde. Hierdurch wurde sowohl eine Abkühlung des Ozons als auch die Entfernung jeder Spur etwa noch vorhandener Feuchtigkeit erreicht.

a) Anwendung reinen Trichloräthylens.

Versuch 1. Auf den Boden des gewogenen Glasapparates Fig. 4 wurden 0,9754 g Trichloräthylen gebracht und ozonhaltiger Sauerstoff bei — 20 ° 2 Stunden lang auf die Oberfläche geleitet. Die Wägung ergab dann keine Zunahme, sondern eine Abnahme um 0,37 g. Offenbar ist das Trichloräthylen bei — 20 ° noch zu flüchtig.

Versuch 2. In demselben Apparat wurden 1,0638 g Trichloräthylen unter Kühlung mit Alkohol und fester Kohlensäure 5 Stunden lang ozonisiert. Die Zunahme betrug 0,2751 g; bei weiterem Ozonisieren fand geringe Abnahme statt. Die theoretische Zunahme für 1 Mol. Ozon erfordert 0,3883 g. Es wurden also 70,8 % der Theorie gefunden.

Versuch 3. Um die Oberfläche des Trichloräthylens zu vergrößern, wurde der untere Teil des Apparates mit Glaswolle beschickt. 0,7928 g Trichloräthylen wurden auf die Glaswolle aufgetropft und $4^1/_2$ Stunden lang bei — 79 ° ozonisiert. Der austretende Gasstrom zeigte in der ersten Stunde keinen Geruch nach Ozon; ein Beweis, daß letzteres absorbiert wurde. Nach Beendigung des Versuches wurde der Glasapparat aus der Kältemischung genommen, abgetrocknet und an der Wage mittels eines Platindrahtes aufgehängt. Bevor jedoch die Wägung ausgeführt werden konnte, trat eine äußerst heftige Explosion ein. Nicht nur sämtliche Scheiben der Analysenwage wurden zerschmettert, sondern die Glassplitter schlugen auch zahlreiche tiefe Beulen in das Metall der Wagschale.

Drei weitere Versuche (4—6) wurden nun in der Weise angestellt, daß ein U-Rohr aus starkem Jenenser Glas (Bombenrohr) mit Glaswolle beschickt, 0,37 — 0,66 g Trichloräthylen eingeträufelt und nach Ozonisieren bei — 79 ° an den beiden zuvor ausgezogenen Enden

zugeschmolzen wurde. Indessen trat auch bei dieser Anordnung jedesmal Explosion unter Zerschmetterung des Rohres ein, sobald dieses aus der Kältemischung herausgenommen und der Erwärmung auf gewöhnliche Temperatur überlassen wurde. Die Explosion erfolgte selbst dann, wenn das Rohr in Eiswasser von 0° gehängt wurde.

Es blieb daher nichts anderes übrig, als die Wägung der abgekühlten Röhre möglichst schnell vorzunehmen, bevor Explosion eintrat, oder aber ein Lösungsmittel anzuwenden, welches die Heftigkeit der Zersetzung verringerte. Beide Wege habe ich versucht.

Versuch 7. In dem mit Glaswolle beschickten Wiegeglas (Fig. 4, S. 34) wurden 0,5813 g Trichloräthylen 3 Stunden lang ozonisiert. Das Rohr wurde dann in flüssiger Luft abgekühlt, schnell in trockner Luft gewogen und zum Fenster hinaus auf den Hof geworfen, wo dann die Explosion nach kurzer Zeit erfolgte. Die Zunahme betrug nur 0,0715 g, während die Anlagerung eines Moleküles Ozon theoretisch eine Zunahme von 0,212 g erfordern würde.

Zwei andere in gleicher Weise ausgeführte Versuche ergaben kein wesentlich verschiedenes Resultat.

Die Erklärung der viel zu geringen Zunahme konnte aus einer selbst bei — 79° noch merklichen Flüchtigkeit des Trichloräthylens hergeleitet werden, oder aus einer bei dieser niedrigen Temperatur bereits stattfindenden Zersetzung des Ozonides.

Ein zu dem Zwecke angestellter besonderer Versuch zeigte, daß der erste Erklärungsversuch nicht stichhaltig ist. Denn beim Durchleiten eines reinen Sauerstoffstromes durch eine gewogene Menge Trichloräthylen konnte bei — 79° keine wägbare Gewichtsabnahme festgestellt werden.

Hingegen findet bei dieser Temperatur tatsächlich bereits eine merkliche Zersetzung des Ozonides statt, da nach Beendigung der Ozonisierung beim Durchleiten eines abgekühlten Luftstromes deutlicher Phosgengeruch zu erkennen war, während das Versuchsrohr sich noch in der Kältemischung befand.

b) Anwendung von Hexahydrotoluol als Lösungsmittel.

Es war noch die Möglichkeit vorhanden, durch Verdünnung des Trichloräthylens mit einem passenden Lösungsmittel die Zersetzung des Ozonides hintanzuhalten und so doch vielleicht eine Gewichtszunahme festzustellen, welche mit der Anlagerung von einem Molekül Ozon in Übereinstimmung stand.

Ich wählte als Lösungsmittel das Hexahydrotoluol, weil diese Flüssigkeit einen genügend hohen Siedepunkt [100,5 °] besitzt, um bei — 79 ° nicht merklich flüchtig zu sein, weil anderseits ihr Erstarrungspunkt sehr niedrig liegt, und weil endlich Ozon keinerlei Einwirkung auf diese Substanz ausübt.

Das Hexahydrotoluol stellte ich mir nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens [1]) durch Überleiten von Toluoldämpfen und Wasserstoff über fein verteiltes Nickel in größerer Menge dar. Die Darstellung hat keine Schwierigkeit, falls nur mit großer Sorgfalt darauf geachtet wird, daß thiophenartige Verunreinigungen durch häufig wiederholtes Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure aus dem Toluol vollkommen entfernt werden.

Ich fand den Siedepunkt des Hexahydrotoluols zu 100,5 ° [2]), seinen Schmelzpunkt bei — 118 ° bis — 119 °, also 1 °— 2 ° niedriger als den des Äthers.

Die geringe Flüchtigkeit des Hexahydrotoluols bei niedriger Temperatur wurde durch folgenden Vorversuch dargetan. 4,8319 g Hexahydrotoluol wurden 2 Stunden lang unter Abkühlung mit fester Kohlensäure und Alkohol ozonisiert. Die Abnahme betrug nur 0,0004 g.

Bei den folgenden fünf Versuchen wurde das Trichloräthylen [0,6 — 0,8 g] jedesmal in ungefähr 5 g Hexahydrotoluol gelöst und die Ozonisation bei — 79 ° durchgeführt.

Versuche mit Hexahydrotoluol als Lösungsmittel.

Nummer	Gewicht des Trichloräthylens g	Dauer der Ozonisation Stunden	Zunahme an Gewicht g	Prozente der Theorie für 1 Mol. Ozon %
1	0,6021	3¼	0,2025	92,1
2	0,5480	4	0,0832	41,6
3	0,5710	3	0,0772	37,0
4	0,7891	3	0,0835	30,0
5	0,5945	3	0,0666	30,7

Die Verschiedenartigkeit der Ergebnisse, von denen nur ein einziges, nämlich Versuch 1 bis auf 92 % an die Theorie herankommt, zeigt, daß auch bei Anwendung eines Lösungsmittels schon eine langsame Zersetzung des Ozonides bei — 79 ° statthaben muß. Bildungs- und Zersetzungstemperatur liegen offenbar dicht beieinander. Geht

1) Annales de chimie et de physique (8) **4**, 360, 366 (1905).
2) Sabatier und Senderens geben an 100,1 bei ° 760 mm.

man mit der Temperatur noch weiter herunter, indem man ein Bad von schmelzendem Äther [—117°] zur Abkühlung benutzt, so findet eine Einwirkung des Ozons auf Trichloräthylen nur noch sehr träge statt.

Ergebnisse.

Aus den beschriebenen Versuchen über die Einwirkung von Ozon auf Trichloräthylen geht hervor, daß sich tatsächlich ein Ozonid des Trichloräthylens bildet, welches aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig ist. Daher entstehen bei Zimmertemperatur nur Zersetzungsprodukte dieses Ozonides. Als solche wurden nachgewiesen Phosgen, Kohlenoxyd, Salzsäure.

Annähernd rein läßt sich das Ozonid hingegen erhalten, wenn das Trichloräthylen bei —79° mit Ozon behandelt wird. Das Ozonid hat äußerst heftig explosive Eigenschaften, welche schon bei 0° zur Wirkung kommen. Der plötzliche Druck der spontan auftretenden Zersetzungsgase ist hierbei so intensiv, daß auch starkwandige Glasröhren dadurch regelmäßig zerschmettert werden.

Eine langsame Zersetzung des Ozonides findet auch schon bei —79° statt, so daß die theoretische Gewichtszunahme nur bei einzelnen Versuchen annähernd, bei keinem vollständig erreicht wurde. Immerhin läßt sich aus jenen Versuchen schließen, daß auch hier, wie es Harries in vielen anderen Fällen nachgewiesen hat, sich ein Molekül Ozon an die ungesättigte Bindung anlagert. Hiermit stimmt überein, daß bei der Zersetzung des Ozonides mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden konnte, während bei der explosiven Zersetzung des trocknen Ozonides ein Oxyd des Chlors unter den Zersetzungsgasen auftrat.

Die explosive Zersetzung des Ozonides kann bei Zusatz von überschüssigem Trichloräthylen oder bei Verdünnung mit Chloroform oder Hexahydrotoluol in eine langsamer von statten gehende verwandelt werden. Dichloracetylchlorid tritt auch in letzterem Falle unter den Zersetzungsprodukten nicht auf.

C. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder Bleisuperoxyd auf Trichloräthylen.

Einige über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Trichloräthylen angestellte Versuche sollen schließlich nicht unerwähnt bleiben.

Es wurden 8 ccm Trichloräthylen mit 200 ccm etwa 3%iger neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung 8 Stunden lang auf kochendem

Wasserbade erhitzt. Die Reaktion war jetzt sehr schwach sauer; nur eine minimale Salzsäureabspaltung hatte stattgefunden. In der wäßrigen Flüssigkeit konnte Dichloressigsäure auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Bei einem anderen Versuche wurden 10 ccm Trichloräthylen mit 100 ccm neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung 10 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Hier war Salzsäureabspaltung überhaupt nicht festzustellen. Auch Bleisuperoxyd, welches in Wasser aufgeschlämmt und mit Trichloräthylen 10 Stunden lang geschüttelt wurde, greift letzteres nicht merklich an. Stärker ist die Einwirkung von alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung, wie folgender Versuch dartut.

10 ccm Trichloräthylen wurden mit 240 ccm von völlig reiner Wasserstoffsuperoxydlösung[1]) von 4,7 % und 5 ccm Ammoniak 8 Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht. Öl und Wasser wurden dann getrennt. Die wäßrige Flüssigkeit wurde zur Trockne eingedampft; das zurückbleibende weiße Salz (1 g) bestand aus Salmiak und geringen Mengen von oxalsaurem Ammonium. Der Nachweis der Oxalsäure wurde durch Fällung als in Essigsäure unlösliches oxalsaures Calcium geführt.

Durch Kochen mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung findet also allmähliche Zerstörung des Trichloräthylens unter Bildung von Kohlendioxyd, Salzsäure und ein wenig Oxalsäure statt.

---

1) Das Wasserstoffsuperoxyd war von der Firma Merck in Darmstadt als „Perhydrol“ bezogen und entsprechend verdünnt worden.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Friedrich Wilhelm Patzschke, am 3. Dezember 1882 zu Osterfeld, Provinz Sachsen, als Sohn des Arztes Sanitätsrat Dr. med. Heinrich Ludwig Patzschke. Nachdem ich einige Jahre die Volksschule und dann eine Privatschule besucht hatte, kam ich auf das Gymnasium zu Eisenberg (S.-A.), wo ich Ostern 1902 das Abiturientenexamen bestand. Ostern 1902 ließ ich mich in Halle immatrikulieren, wo ich seitdem Chemie studierte.

Vorlesungen bezw. Praktika hörte ich bei folgenden Herren Dozenten: Baumert, Dorn, Ebbinghaus, Erdmann, Köthner, Vaihinger, Volhard.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.